Über das Vorkommen und die Bildung von Phosphoriten an den Ufern des Dniester in Russisch-Podolien, Galizien und der Bukowina.

Von **Fr. Schwackhöfer,**
Adjunct an der k. k. landw.-chem. Versuchs-Station in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1871.)

I.

Phosphorite in Russisch-Podolien.

Im August vorigen Jahres wurde ich vom k. k. Ackerbau-Ministerium beauftragt, Studien über das Phosphorit-Vorkommen im russischen Dniester-Gebiete anzustellen, um auf Grundlage dieser Erhebungen weitere Nachforschungen über die für die Landwirthschaft so hochwichtigen Mineralien auf österreichischem Boden vornehmen zu können.

Die ausführlichste, bis nun bekannt gewordene Arbeit über die podolischen Phosphorite ist von Professor Alth im Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt (Band XIX „Über Phosphatkugeln aus Kreideschichten in Russisch-Podolien) veröffentlicht worden, in welcher Abhandlung nebst einer Beschreibung dieser Gebilde auch verschiedene Speculationen über das wahrscheinliche Alter derselben zu finden sind. Die sonstigen von Baumer, Eichwald, Blöde, Barbot de Marny u. A. stammenden Mittheilungen über die podolischen Phosphorite sind nur kurze, das Vorkommen besprechende Notizen.

Es fehlte also bisher an jeder haltbaren Erklärung über die Entstehung dieser höchst merkwürdigen Gebilde, so wie auch an verlässlichen Analysen, welche über ihre Zusammensetzung einen richtigen Aufschluss zu geben im Stande wären.

Durch die Wahrnehmungen an Ort und Stelle, sowie durch die darauf folgenden chemischen Untersuchungen bin ich in der Lage, nicht nur über die Zusammensetzung dieser Phosphorite ausführliche, den technischen und agronomischen Werth dieser

Vorkommnisse feststellende Mittheilungen zu machen, sondern auch Nachweise über ihre Bildung zu liefern, wodurch Anhaltspunkte für das weitere Aufsuchen ähnlicher Phosphate gewonnen sind.

Mineralogische Charakteristik.

Die podolischen Phosphorite sind sowol durch ihre äussere Form als auch durch ihren inneren Bau vor allen andern bisher bekannten phosphatischen Concretionen ausgezeichnet. Es sind fast durchwegs mehr oder weniger vollkommene Kugeln mit concentrisch strahligem Gefüge in ihrem Innern. Ihre Oberfläche ist uneben, manchmal blättrig, fühlt sich fettig an und hat eine dunkelgraue, dem rohen Eisenguss ähnliche Farbe. Nur bei solchen Kugeln, die an secundärer Lagerstätte: im Strassenschotter oder im Flussgerölle des Dniester gefunden wurden, erscheint die Oberfläche hellgrau und glatt abgeschliffen und zeigt alsdann öfters rostbraune Flecken von ausgewittertem Eisenoxyd.

In ihrer Grösse sind sie sehr verschieden. Die kleinsten haben einen Durchmesser von 1—2 Cm., die grössten von 16—18 Cm. Die Mehrzahl hat einen Durchmesser von 5—6 Cm. und ein Gewicht von 4—500 Grm. Ihre Dichte beträgt 2·80—3·00. Ihre Härte ist ungefähr die des Flussspathes. Wird das Pulver im Dunkeln erhitzt, so phosphorescirt es mit sehr schön bläulichem Lichte.

Das strahlige Gefüge ist nicht bei allen gleich, bei den einen ist die radiale Streifung an der Peripherie am deutlichsten und wird gegen die Mitte hin immer undeutlicher, so dass die Masse nahe dem Centrum fast ganz dicht erscheint. Das Centrum selbst besteht aus krystallinisch blättrigem Kalkspath von hell grauer oder graubrauner Farbe, der meist eine sternförmige Figur zeigt. Bei andern wieder ist die radiale Streifung durch die ganze Masse hindurch gleich deutlich, sie sind alsdann mehr oder weniger porös und haben im Centrum einen sternförmigen Hohlraum, der mit einer braunen, erdigen Substanz ausgefüllt ist. Erstere besitzen im allgemeinen eine mehr graue, letztere eine entschieden braune Farbe.

Zwischen den radialen Streifen finden sich die verschiedenartigsten Einschlüsse wie: Calcit und Eisenkiesblättchen, kleine

Körnchen von Quarzit, ferner geringe Mengen eines gelben Pulvers bestehend aus kohlensaurem Manganoxydul, einer dunkelbraunen, pulverigen Masse, die ein Gemenge ist von Eisenoxyd mit Braunstein und eines Thonerdesilikates in Form einer weissen, erdigen Masse. Hie und da findet sich auch Bleiglanz eingesprengt.

Vorkommen.

Im Dniester-Bassin von Russisch-Podolien, sowie auch im östlichen Theile Galiziens und in der Bukowina treten fast ausschliesslich nur silurische Schichten und Kreide auf, während alle Zwischenglieder gänzlich fehlen.

Die silurischen Schichten sind vorzugsweise durch Kalksteine und Thonschiefer vertreten, welche letztere zwei wesentlich von einander verschiedene Abstufungen bilden.

Die einen stellen grobkörnige, sehr compacte Massen mit rauher Oberfläche dar, brechen nur in grossen, mehrere Zoll dicken Platten und haben eine graubraune Farbe; die andern sind glatt, fettglänzend, dünnblättrig, leicht zerbrechlich und besitzen eine grauschwarze, manchmal ins Grünliche ziehende Farbe.

Dieser Wechsel im Thonschiefergebirge tritt nur in Russisch-Podolien so prägnant hervor, während im österreichischen Theile fast nur grobkörniger Schiefer zu Tage tritt, der häufig mit silurischem Kalkstein abwechselt. Beide Schieferarten erreichen an vielen Stellen eine ganz bedeutende Mächtigkeit, die oft mehrere hundert Fuss beträgt. Sie bilden durchwegs sehr schroffe Wände, welche fast senkrecht gegen den Dniester hin abfallen und sind in der Regel von einem Kreidemergel, seltener von Grünsand überdeckt.

Die eigentliche Lagerstätte der Phosphatkugeln bildet einzig und allein der dünnblätterige Schiefer, in welchem sie sich in grosser Anzahl eingewachsen vorfinden.

Da dieser Schiefer keine Versteinerungen enthält, so ist eine genaue Altersbestimmung nicht leicht möglich, was für unseren Zweck auch ganz ohne Belang ist; so viel ist aber gewiss, dass er nicht der Kreideformation, sondern den silurischen

Bildungen angehört, was auch schon die Geologen Blöde und Barbot nachgewiesen haben.

Übrigens ist der Phosphorit selbst auch nicht dieser Formation eigenthümlich und gehört, obwohl er in einem so tiefen Horizonte liegt, doch eigentlich den jüngsten Bildungen an, wie im Folgenden näher erörtert ist.

Da das Vorkommen phosphatischer Gesteine an keine Formation gebunden erscheint, sondern von den Bedingungen zur Umwandlung einzelner Gesteine (meist kohlensauren Kalkes) in Phosphorit abhängt, so ist nicht in der Altersbestimmung der betreffenden Schichte, sondern nur einzig in der richtigen Erkenntniss des chemischen Vorganges das Mittel gegeben, ihre Bildung nachzuweisen und dadurch der Anhaltspunkt für das weitere Aufsuchen gewonnen.

Da ferner für die Industrie und Landwirthschaft nur solche Phosphate von Bedeutung sind, welche in grossen Massen auftreten, und diese in der Regel weder eine bestimmte Gestalt noch sonst bestimmte mineralogische Eigenschaften, wie Farbe, Härte etc. besitzen, so fehlen auch dem geübtesten Auge alle äusseren Erkennungsmittel und bleibt schliesslich doch nur wieder die chemische Reaction als das einzig verlässliche Kriterium zur Erkennung dieser Gesteine übrig.

Die Phosphoritkugeln finden sich auch nicht selten an secundärer Lagerstätte, was hauptsächlich in der leichten Verwitterbarkeit des Schiefers seinen Grund hat. In dem Masse als die Verwitterung fortschreitet, wird der Schiefer immer brüchiger, die höher gelegenen Partien lösen sich von der Hauptmasse los, rutschen über die steile Fläche ab und überdecken die tiefer liegenden Schichten. Die Kugeln, welche dadurch ebenfalls lose werden, fallen aus, bleiben aber nicht wie die Schiefertheile unmittelbar am Fusse des Abhanges liegen, sondern rollen noch weiter bis in den Dniester, der sie oft noch auf weite Strecken mit fortführt.

Die Hauptfundorte dieser Kugeln sind am linken Dniester-Ufer auf der Strecke zwischen St. Uszica und Mogilew. Am schönsten sind die Lager aufgedeckt bei Zurczewka, Kaljus und Ljadowa. Sie finden sich aber auch in den Thälern der

Nebenflüsse des Dniester, wie bei Minkowce und noch an mehreren andern Orten.

Es ist unverkennbar, dass der Kreidemergel (sog. Opoka) mit der Bildung dieser kugeligen Concretionen in innigem Zusammenhange steht, denn überall dort, wo der dünnblättrige Schiefer unmittelbar von Kreidemergel überdeckt wird, finden sich auch diese Kugeln, anderseits fehlen sie an allen jenen Stellen, wo entweder Kreidemergel gänzlich mangelt oder doch von dem Schiefer durch undurchlassende Schichten, wie dichten Kalkstein oder dickplattigen Schiefer getrennt ist.

Bildung.

Bei näherer Betrachtung des inneren Baues, der Einschlüsse und sonstiger Eigenthümlichkeiten unseres Phosphorits zeigt sich deutlich, dass man es nicht mehr mit dem ursprünglichen Mineral, sondern mit einem metamorphischen Umwandlungsprodukte zu thun hat.

Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die physikalischen Eigenschaften liefern schlagende Beweise, dass diese Kugeln einst nur aus kohlensaurem Kalk bestanden und erst durch Infiltration phosphorsaurer Salze in Phosphorit verwandelt wurden.

Das ursprüngliche Material zur Bildung dieser Kalk-Concretionen lieferte ohne Zweifel der den Schiefer überdeckende Kreidemergel, aus welchem durch das kohlensäurehältige Tagwasser kohlensaurer Kalk als Bicarbonat in Lösung ging und in den unmittelbar darunter liegenden Schiefer wieder als einfach kohlensaurer Kalk abgesetzt wurde.

Die auf solche Weise ausgeschiedenen Kalktheilchen mussten sich natürlich in sehr feiner Vertheilung befinden und konnten erst wieder durch die im Schiefer circulirenden Gewässer nach und nach zu compacten Massen vereinigt werden. Dass dabei nur abgerundete und keine eckigen Gestalten entstanden, ist wohl erklärlich.

Einen Haltpunkt hiefür gewährt die Thatsache, dass ich in einem Thalriss bei Minkowce unter vielen grösseren und kleineren Phosphoriten auch mehrere zertrümmerte Kugeln fand, die fast nur aus kohlensaurem Kalk bestehen, und an ihrer Bruchfläche

eine sehr feinkörnig krystallinische und zugleich concentrisch schalige Structur zeigen. Diese schalige Structur gibt den besten Beweis für die allmälige Bildung dieser Kalkkugeln. Es mussten sich nämlich zuerst einzelne Kalktheilchen zu einem kleinen Knollen vereinigen, an welchem nun immer wieder neue Kalktheilchen abgesetzt wurden, bis endlich Concretionen von verschiedener Grösse und Gestalt entstanden. An solchen Stellen, wo der Schiefer sehr dünnblättrig ist, und die einzelnen Lamellen nicht sehr dicht aneinander lagen, konnte sich durch gleichförmige Ablagerung neuer Kalktheilchen die Concretion nach allen Richtungen hin frei entwickeln und eine regelmässige Gestalt annehmen. Auf diese Weise entstanden mehr oder weniger vollkommene Kugeln. Waren die Verhältnisse andere, so dass die Entwicklung der Concretionen nach einer oder nach mehreren Richtungen hin durch dichtere Schieferlagen gehemmt wurde, so entstanden flachgedrückte Kugeln, eiförmige Gestalten oder ganz unförmige Knollen.

Bei diesem Vereinigungsprozess hat ohne Zweifel ein Kalksilikat als Bindemittel gewirkt, auch findet sich in jeder dieser Kalkkugeln eine grössere oder geringere Menge von Kieselsäure.

In welcher Weise nun die Umsetzung des kohlensauren Kalkes in Phosphorit erfolgte, ist wohl insoweit mit Sicherheit festgestellt, dass die Phosphorsäure der Phosphorite nur ein Auslaugeprodukt des phosphorsäurehältigen Schiefers sein kann, denn es finden sich in den Phosphoritkugeln neben Phosphorsäure auch alle anderen Bestandtheile des Schiefers, wie die weiter unten angegebenen Analysen zeigen.

Um über derlei Vorgänge Klarheit zu gewinnen, habe ich versucht, Phosphorite auf künstlichem Wege darzustellen, und zu diesem Zwecke eine kleine Marmorkugel von $1\frac{1}{2}$ Cm. Durchmesser mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron durch 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Kugel aus der Lösung genommen, gut abgewaschen, dann gepulvert, das Pulver mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich ungefähr der vierte Theil davon in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammon versetzt. Es entstand bei sehr gelindem Erwärmen sofort ein Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon.

Die ganz klare phosphorsaure Natronlösung, welche jetzt auch kohlensaures Natron enthielt, wurde beim Erwärmen trübe und setzte nach kurzer Zeit einen blättrigen Körper ab, der sich bei näherer Untersuchung als basischer phosphorsaurer Kalk erwies. Es musste also bei diesem Prozess saurer phosphorsaurer Kalk entstanden sein, der sich erst beim Erwärmen wieder in das unlösliche Salz verwandelte.

Nachdem nun diese Umsetzung constatirt war, wurden neuerdings zwei Versuche angestellt, der eine wieder mit phosphorsaurer Natronlösung, der zweite mit im Wasser aufgeschlämmten phosphorsaurem Eisenoxyd. Die Flüssigkeiten blieben durch 30 Tage mit den Marmorkugeln in Berührung, und um den Prozess zu beschleunigen, wurden die Flüssigkeiten während der ganzen Versuchsdauer tagsüber schwach erwärmt. Am Schluss der Digestion wurden die Kugeln in der vorerwähnten Weise gereinigt, das Pulver getrocknet und der durchschnittliche Phosphorsäure-Gehalt einer jeden Kugel bestimmt.

Die mit phosphorsaurem Natron in Berührung gewesene Kugel zeigte einen Phosphorsäuregehalt von 0·59 Pct., die zweite, welche der Einwirkung des phosphorsauren Eisenoxydes ausgesetzt war, von 0·97 Pct.

Die äussere, beiläufig 1—2 Mm. dicke Schichte letzterer Kugel zeigte einen Phosphorsäuregehalt von nahezu 3 Pct., dagegen nur so geringe Mengen von Eisenoxyd, dass einige Zehntel Gramm Substanz in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz versetzt nur eine blaue Färbung aber keinen Niederschlag gaben. Eisenoxydul ist gar nicht vorhanden.

Würde die Umsetzung einfach so vor sich gehen, dass die Phosphorsäure des Eisenphosphates an den Kalk tritt, Kohlensäure entweicht und Eisenoxyd abgeschieden wird, so müsste sich sowol in den künstlich infiltrirten Marmorkugeln, als auch in den natürlichen Phosphoriten viel mehr Eisen finden, als wirklich vorhanden ist. Es muss also beim Eisenphosphat der ganz analoge Prozess stattfinden wie beim phosphorsauren Natron, so dass zuerst saurer phosphorsaurer Kalk entsteht, welcher erst durch weitere Einwirkung auf kohlensauren Kalk in das basische Salz übergeht.

Durch die Behandlung mit phosphorsaurem Eisenoxyd wurde die ursprünglich ganz glatte Oberfläche der Marmorkugeln rauh und nach sorgfältigem Abwaschen zeigten sich daselbst viele kleine hellglänzende vollkommen durchsichtige Krystallblättchen, die mit Salpetersäure nur schwach brausten und mit molybdänsaurem Ammon eine sehr starke Reaction auf Phosphorsäure gaben.

Aus den Reactionen zu schliessen, bestehen diese Krystalle höchst wahrscheinlich aus reinem phosphorsaurem Kalk und rührt das Aufbrausen blos von dem mechanisch anhaftenden kohlensauren Kalk her. Ich habe leider nur so wenig von diesen Krystallen erhalten, dass ich eine nähere Untersuchung, ob hiebei das neutrale oder dreibasische Kalksalz gebildet wurde, nicht vornehmen konnte.

Die Versuche über die Beziehungen des Kalkcarbonats zu Phosphaten werden noch weiter fortgesetzt, da sie nicht nur für den vorliegenden Fall und für die phosphatischen Vorkommnisse in Idria und Steiermark von Interesse und Bedeutung sind und Anhaltspunkte für die Auffindung phosphoritischer Gesteine darzubieten vermögen, sondern auch eine hohe Wichtigkeit für die Pflanzenernährung oder die Formen der phosphatischen Dungmittel haben.

Es findet durch diese Versuche einerseits die Absorption und auch andererseits das Löslichwerden der Phosphorsäure im Ackerboden eine Erklärung, Verhältnisse die sowohl theoretisches Interesse bieten, als auch für den Landwirth in pekuniärer Hinsicht von hoher Bedeutung sind.

Die vorerwähnten Kalkkugeln von Minkowce enthalten alle ihrer ganzen Masse hindurch Spuren von Phosphorsäure, ein Beweis, dass die Umsetzung auch während ihrer Bildung schon im Gange war.

In der Natur, wo nur höchst verdünnte Phosphat-Lösungen mit kohlensaurem Kalk in Berührung kommen, verläuft der Prozess natürlich unendlich langsamer und nicht so glatt, wie bei einem Versuche im Laboratorium, da, wie erwähnt, neben Phosphorsäure auch alle anderen Bestandtheile des Schiefers je nach ihrer Löslichkeit in grösserer oder geringerer Menge ausgelaugt und in die Kugeln infiltrirt werden.

Durch das kohlensäurehältige Wasser wurden die Silikate des Schiefers zersetzt und die daraus abgeschiedene Kieselsäure sowie auch ein geringer Antheil der noch unaufgeschlossenen Silikate in Lösung gebracht, ferner Eisen und Manganoxydul als Carbonate gelöst und durch weitere Einwirkung des im Wasser absorbirten Sauerstoffes höher oxydirt und als Eisenoxyd und Oxyde des Mangans wieder abgeschieden. — Die in den Phosphoriten sehr häufig vorkommenden Pyritblättchen sind wohl auf die Art entstanden, dass ein Theil des Eisens als schwefelsaures Salz in Lösung ging und durch die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe in Schwefeleisen verwandelt und ausgefällt wurde. Auf ähnliche Weise erklären sich auch die Einsprenglinge von Bleiglanz.

Wird kohlensaurer Kalk in Phosphorit umgewandelt, so muss dabei nothwendiger Weise eine Volumsveränderung in der Masse eintreten, wie folgende Betrachtung lehrt.

10 Gewichtstheile kohlensaurer Kalk geben 1 Gewichtstheil Phosphorit (resp. Apatit)

$$10(CaCO_3) : 3(Ca_3P_2O_8)CaFl_2.$$

Das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes ist $= 100$, folglich 10 Gewichtstheile $= 1000$; das des Apatits ist $= 1008$.

Die mittlere Dichte des in der Natur vorkommenden kohlensauren Kalks ist $= 2{\cdot}65$; die des Apatits $= 3{\cdot}15$.

Berechnet man aus dem Atomgewicht und der Dichte die Volumina, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

$$\frac{1000}{2\cdot 65} = 377\cdot 4 \text{ und } \frac{1008}{3\cdot 15} = 320\cdot 0.$$

Es verhält sich also das Volumen des kohlensauren Kalkes zu dem des Apatits wie 377·4 zu 320·0 oder wie 100 zu 84·8 und die nothwendige Folge davon ist eine Contraction.

Diese Contraction schreitet mit der Umsetzung gleichmässig fort und wird daher um so grösser sein, je vollständiger die Umsetzung erfolgt ist.

Bei den vorliegenden Phosphoriten gibt sich die Contraction in der radialstrahligen Structur deutlich zu erkennen.

Betrachtet man eine nur theilweise infiltrirte Kugel, so findet man, dass die strahlige Structur am äusseren Rand, wo die Infiltration am vollständigsten erfolgte, auch am deutlichsten hervortritt, während sie gegen die Mitte hin immer undeutlicher wird, und nahe dem Centrum, wo Kalkspath schon bedeutend vorherrscht, gänzlich verschwindet. So erscheint auch bei Kugeln, deren Phosphorsäuregehalt nicht viel über 20 Pct. beträgt, die ganze Masse fast dicht.

Bei den vollkommen infiltrirten Kugeln ist diese Contraction nicht nur an der strahligen Structur, die hier der ganzen Masse hindurch sehr deutlich ausgesprochen ist, erkenntlich, sondern auch durch die im Innern stets vorhandenen Risse und Sprünge, welche im Centrum am weitesten sind und gegen den Rand hin allmälig verschwinden.

Bei allen Phosphoriten, die auf ähnliche Weise entstanden sind wie die podolischen, muss auch eine Contraction stattgefunden haben, nur ist sie nicht an allen gleich deutlich zu erkennen.

So verdankt der faserige Apatit von Estremadura und Sombrero sein Gefüge gewiss nur einer derartigen Contraction.

Dasselbe scheint auch beim Staffelit und einigen anderen Varietäten des Lahn- und Ambergerphosphorits der Fall zu sein.

Würden die Phosphoritkugeln noch genau dieselbe äussere Begrenzung besitzen, die sie einst als Kalkkugeln hatten, würde ferner die Umsetzung ganz glatt verlaufen sein, so dass sich aus reinem kohlensauren Kalk nur wieder die äquivalente Menge reinen Apatits gebildet hätte, so müsste bei den vollkommen infiltrirten Kugeln die theoretisch berechnete Contraction „100:84·8“ auch durch den Versuch zu finden sein.

Da nun im vorliegenden Falle keine von diesen Bedingungen ganz stricte eingehalten ist, so können auch die durch den Versuch gefundenen Verhältnisszahlen niemals vollkommen genau mit obigen übereinstimmen.

Um den Zusammenhang der Volumsveränderung und Infiltration auch auf experimentellem Wege nachzuweisen, habe ich bei einigen, in verschiedenen Stadien der Infiltration befindlichen Phosphoritkugeln die Contraction bestimmt und bin dabei zu folgenden Zahlen gelangt:

Contraction 100 zu	Percent Apatit	Percent kohlens. Kalk	
97·9	57·18	27·14	Ganze Masse dicht.
95·9	87·16	7·45	An der Peripherie porös, im Innern dicht.
89·0	88·23	0·66	Ganze Masse sehr porös, im Innern ein Hohlraum.

Um die Infiltration genau zu verfolgen, wählte ich zwei wesentlich von einander verschiedene Kugeln: eine vollkommen infiltrirte und eine andere, bei welcher der Umwandlungsprocess noch im Gange war.

Erstere wurde in zwei, letztere in drei Zonen getheilt und jede dieser Zonen für sich einer vollständigen Analyse unterzogen, deren Ergebnisse in nachstehenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt sind.

I. Chemische Bestandtheile der äusseren und inneren Zone einer vollkommen infiltrirten Phosphoritkugel von 15 Cm. Durchmesser.

In 100 Theilen sind enthalten:	Äussere Zone	Innere Zone
	50 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 2·987	100 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 2·997
Kalk ...	47·99	53·05
Magnesia	Spuren	Spuren
Kali.	0·16	Spuren
Natron.	0·23	Spuren
Eisenoxyd .	2·65	1·06
Eisenoxydul. .	Spuren	Spuren
Manganhyperoxyd	Spuren	0·57
Thonerde	2·52	0·64
Phosphorsäure	36·53	40·42
Kohlensäure.	0·30	0·27
Kieselsäure ...	6·34	0·69
Schwefelsäure und Chlor	Spuren	Spuren
Fluor. . ..	3·00	3·55
Organische Substanz	1·39	0·79
Wasser	0·72	0·53
	101·83	101·57
Für 1 Äquiv. Fluor 1 Äquiv. Sauerstoff ab	1·26	1·49
	100·57	100·08

Die Säuren an die Basen gebunden. In 100 Theilen:	Äussere Zone	Innere Zone
3bas. phosphorsaurer Kalk	79·70	87·61
Phosphorsäure. ..	0·03	0·29
Fluorcalcium	6·16	7·29
Kohlensaurer Kalk	0·68	0·61
Eisenoxyd .	2·65	1·06
Manganhyperoxyd	—	0·57
Kieselsaures Kali	0·26	—
Kieselsaures Natron	0·46	—
Kieselsaure Thonerde.	3·99	1·01
Kieselsäure.	4·54	0·32
Organische Substanz	1·39	0·79
Wasser	0·72	0·53
	100·58	100·08

II. Chemische Bestandtheile des Kernes, der mittleren und äusseren Zone einer unvollkommen infiltrirten Phosphoritkugel von 16 Cm. Durchmesser.

In 100 Theilen sind enthalten:	Äussere Zone	Mittlere Zone	Kern
	30 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 3·107	90 Mm. doppelte Breite. Dichte des Pulvers 3·065	40 Mm. Durchmesser. Dichte des Pulvers 2·905
Kalk	50·50	53·03	53·12
Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren
Kali	0·31	0·20	0·15
Natron	0·34	0·22	0·16
Eisenoxyd	1·96	1·80	1·35
Eisenoxydul und Oxyde des Mangans	Spuren	Spuren	Spuren
Thonerde	0·35	Spuren	Spuren
Phosphorsäure	37·89	38·60	25·56
Kohlensäure	0·86	2·32	16·29
Kieselsäure	3·36	1·22	0·50
Schwefelsäure und Chlor	Spuren	Spuren	Spuren
Fluor	3·13	3·34	2·23
Schwefel	0·57	Spuren	—
Organische Substanz	1·60	0·89	0·78
Wasser	0·57	0·38	0·31
	101·44	102·00	100·45
Für 1 Äq. Fluor 1 Äq. Sauerstoff ab	1·27	1·40	0·93
Für 4 Äq. Schwefel 3 Äq. Sauerstoff ab	0·21		
	99·96	100·60	99·52

Die Säuren an die Basen gebunden. In 100 Theilen:	Äussere Zone	Mittlere Zone	Kern
3bas. phosphorsaurer Kalk	82·66	83·33	53·70
Phosphorsäure	0·03	0·43	0·96
Fluor-Calcium	6·42	6·85	4·58
Kohlensaurer Kalk	1·95	5·27	37·02
Zweifach Schwefeleisen	1·08	—	—
Eisenoxyd	1·24	1·80	1·35
Kieselsaures Kali	0·51	0·33	0·24
Kieselsaures Natron	0·67	0·44	0·32
Kieselsaure Thonerde	0·55	—	—
Kieselsäure	2·63	0·87	0·25
Organische Substanz	1·60	0·89	0·78
Wasser	0·57	0·38	0·31
	99·91	100·59	99·51

III. Muttergestein der Phosphorite.

Silurischer Schiefer von Zurczewka.

In 100 Theilen sind enthalten:

	In Salzsäure		In Summa
	löslich	unlöslich	
Eisenoxyd	4·78	1·57	6·35
Eisenoxydul.	2·70	Spuren	2·70
Manganoxyde.	—	—	Spuren
Thonerde	8·86	12·68	21·54
Kalk .	1·47	Spuren	1·47
Magnesia.	1·11	0·41	1·52
Kali	1·23	1·83	3·06
Natron.	0·21	2·03	2·24
Kieselsäure.	Spuren	55·36	55·36
Kohlensäure.	0·42	—	0·42
Phosphorsäure.	0·33	—	0·33
Schwefelsäure, Chlor, Fluor.	—	—	Spuren
Organische Substanz	—	4·06	4·06
Wasser	1·35	—	1·35
	22·46	77·94	100·40

Aus diesen Daten (Tab. I u. II) ist genau ersichtlich, wie die Infiltration von Aussen nach Innen hin fortschreitet und der Gehalt an phosphorsaurem Kalk in dem Masse abnimmt, als der an kohlensaurem Kalk steigt.

Würden die den Schiefer durchdringenden Gewässer blos die Phosphate desselben auslaugen, so müsste folgerichtig die äussere Kruste der Kugeln am meisten phosphorsauren Kalk enthalten, weil sie zunächst mit der Phosphatlösung in Berührung kommt, und in ihr die Umsetzung am vollständigsten vor sich gegangen sein muss.

Im vorliegenden Falle ist aber die mittlere Zone stets reicher als die äussere, was sich eben daraus erklärt, dass die schwerlöslichen Verbindungen zumeist in der äusseren Zone abgesetzt wurden und dadurch den Gehalt an phosphorsaurem Kalk herabminderten, während nur geringe Mengen in die weiter nach Innen gelegenen Schichten dringen konnten.

Bringt man diese schwer löslichen Verbindungen, welche gewissermassen als Verunreinigungen gelten können, in Abrechnung, so stellen sich dann die Verhältnisse wie folgt:

I. Vollkommen infiltrirte Kugel.

In 100 Theilen	Äussere Zone	Innere Zone
Dreibasisch phosphors. Kalk	92·06	91·45
Phosphorsäure	0·04	0·30
Fluorcalcium	7·11	7·61
Kohlensaurer Kalk	0·79	0·63

II. Unvollkommen infiltrirte Kugel.

In 100 Theilen	Äussere Zone	Mittlere Zone	Kern
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	90·77	86·91	55·79
Phosphorsäure	0·03	0·45	0·99
Fluorcalcium	7·05	7·14	4·76
Kohlensaurer Kalk	2·14	5·47	38·46

was der früheren Voraussetzung entspricht.

In allen Zonen dieser Phosphoritkugeln findet man ferner zwischen basisch phosphorsaurem Kalk, Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk ein ganz constantes Zahlenverhältniss, nur in der äusseren Kruste ist durch die grössere Menge der fremdartigen Substanzen und durch die secundären Prozesse, welche hier stattgefunden haben, das Verhältniss gestört. Phosphorsaurer Kalk und Fluorcalcium stehen genau in dem Verhältnisse, wie sie zur Apatitbildung nach der Formel:

$$3(Ca_3P_2O_8) + CaFl_2$$

beansprucht werden, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

	Im reinen Apatit		Phosphorit I Inneres		Phosphorit II Mittlere Zone		Phosphorit II Kern	
	Gewichtstheile	Percent	Gewichtstheile	Percent	Gewichtstheile	Percent	Gewichtstheile	Percent
$3(Ca_3P_2O_8)$	930	92·26	87·61	92·32	83·33	92·40	53·70	92·14
$CaFl_2$	78	7·74	7·29	7·68	6·85	7·60	4·58	7·86
In Summa	1008	100·00	94·90	100·00	90·18	100·00	58·28	100·00

Zählt man zur Summe der Gewichtstheile dieser apatitischen Verbindungen noch die Menge des kohlensauren Kalkes, so erhält man trotz der sehr bedeutenden Differenz in dem Mischungsverhältniss beider Verbindungen in allen drei Fällen eine ganz constante Zahl:

I. Inneres	II. Mitte	II. Kern
94·90	90·18	58·28
0·68	5·27	37·02
95·58	95·45	95·30

ein Beweis, dass kohlensaurer Kalk und Apatit im innigen Zusammenhange stehen, und die Umsetzung nur durch Austausch der Säuren ohne merkliche Änderung des Kalkgehaltes vor sich geht, da die Percent-Verhältnisse des Calciums im Apatit und im kohlensauren Kalk nahezu die gleichen sind.

Apatit	39·68 Pct. Calcium
Kohlens. Kalk.....	40·00

Bei der Berechnung der Phosphorit-Analysen wurde behufs Bindung der Säuren an die Basen folgendermassen calculirt:

Zunächst wurde die ganze Menge des Fluors und der Kohlensäure an Calcium, respective Kalk gebunden, und der noch restirende Kalk als dreibasisch phosphorsaures Salz berechnet. Dabei bleibt Phosphorsäure im Überschuss, welche hier als ungebunden angeführt, in Wirklichkeit aber mit einem Theile des

als dreibasisches Salz berechneten Kalkes zu einem sauren Phosphat verbunden ist, wie bereits durch die früher besprochenen Versuche nachgewiesen wurde. Hier will ich auch noch Folgendes erwähnen:

Schüttelt man Phosphoritpulver einige Minuten lang mit kaltem Wasser und filtrirt ab, so gibt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon eine deutliche Reaction auf Kalk und mit molybdänsaurem Ammon eine ebenso unzweifelhafte Reaction auf Phosphorsäure. Lässt man das Pulver längere Zeit mit Wasser in Berührung, so bildet sich durch die Einwirkung des sauren Kalkphosphates auf kohlensauren Kalk wieder das unlösliche basische Salz und ist alsdann im wässerigen Auszug keine Phosphorsäure mehr nachzuweisen.

Macht man den Versuch in einem geschlossenen Kolben mit ausgekochtem Wasser und leitet das sich beim Erwärmen entwickelnde Gas in Barytwasser, so entsteht eine Trübung von kohlensaurem Baryt, welche von der (durch Einwirkung des sauren Kalkphosphates auf den kohlensauren Kalk) ausgetriebenen Kohlensäure herrührt.

Die Kieselsäure ist zum Theil gebunden an Thonerde und an die Alkalien und zum Theil im freien Zustande als Quarzit vorhanden, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand unter dem Mikroskope betrachtet.

Der Schwefel rührt von eingesprengten Pyritblättchen her und wurde deshalb als Doppeltschwefeleisen in Rechnung gebracht.

Das Eisen ist, mit Ausnahme des an Schwefel gebundenen, entweder als Oxyd oder Oxydhydrat vorhanden, was ebenfalls unter dem Mikroskope wahrgenommen werden kann, es ist daher auch als ungebunden in der Analyse angegeben.

Schliesslich will ich nur noch bemerken, dass alle Bestimmungen doppelt ausgeführt wurden und falls sich eine 0·2 Pct. übersteigende Differenz ergab, auch noch eine dritte Bestimmung vorgenommen wurde.

Methode der Analyse.

Die zur Untersuchung verwendeten Phosphoritkugeln wurden zunächst in zwei ziemlich gleich grosse Hälften zerschlagen und von der einen Hälfte die betreffenden Partien: Kern, mittlere und äussere Schichte ausgemeisselt. Um von jeder Partie einen möglichst guten Durchschnitt zu erhalten, wurden je 4—500 Grm. in ein gröbliches Pulver verwandelt und davon eine Durchschnittsprobe von 40—50 Grm. im Achatmörser zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben, dann gut gemischt und in einer verschlossenen Flasche für die Analyse aufbewahrt.

Zur Bestimmung der Basen, mit Ausschluss der Alkalien, wurden 2—2½ Grm. Substanz abgewogen, in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, und die Lösung am Wasserbade eingedampft; der Rückstand wiederholt mit concentrirter Salzsäure übergossen und erwärmt.

Schliesslich wurde die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden.

Das wiederholte Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure ist nothwendig, um das Fluor, welches bei den nachfolgenden Operationen störend wirkt, möglichst zu entfernen.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte, nicht allzustark salzsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzt, um Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate abzuscheiden.

Diese Ausfällung musste ohne Erwärmung vorgenommen werden, da sonst nicht unbeträchtliche Mengen von phosphorsaurem Kalk mit niederfallen, die durch freie Essigsäure nicht wieder gelöst werden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, einmal mit Wasser nachgewaschen, alsdann in heisser Salzsäure gelöst, und um die letzten Reste des noch etwa mit niedergefallenen Kalks zu trennen, die Fällung wiederholt.

Der Niederschlag, welcher jetzt nur mehr aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestand, wurde abfiltrirt, vollkommen ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; alsdann in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und gekocht, bis alle Salzsäure vertrieben war.

In der schwefelsauren Lösung wurde das Eisenoxyd durch Zink reducirt und mit Chamäleon austitrirt; hierauf die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Salpetersäure angesäuert, auf ein kleineres Volumen eingedampft, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon abgeschieden und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Die Thonerde wurde sodann aus der Differenz berechnet.

Ich habe es vorgezogen sowohl die Summe der Bestandtheile als auch das Eisenoxyd und die Phosphorsäure, in einer Partie zu bestimmen, weil in der Regel nur geringe Mengen von Eisen und Thonerde vorhanden waren.

Das Filtrat von dem Eisenphosphat-Niederschlag, welches nun Mangan und Kalk in essigsaurer Lösung enthält, wurde, falls bestimmbare Mengen des ersteren zugegen waren, durch Abdampfen concentrirt und mittelst Chlorgas das Mangan als Hyperoxyd abgeschieden; die abfiltrirte Flüssigkeit auf 1 Litre verdünnt und hievon $^1/_4$ Litre zur Kalkbestimmung verwendet. Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt und als „CaO" gewogen."

Diese Methode hat zwar den Fehler, dass die Ausfällung sowohl des Eisenoxydes und der Thonerde als auch des Kalks keine ganz vollständige ist, da durch die Gegenwart der freien Essigsäure stets geringe Mengen der genannten Körper in Lösung bleiben. Trotzdem konnte ich mich zu keiner anderen Methode entschliessen, da die besprochene nach meinen Erfahrungen unter allen bisher bekannten noch immer die zuverlässigsten Resultate gibt.

Die Bestimmung der Alkalien wurde in einer gesonderten Partie vorgenommen und hierfür an Substanz beiläufig 3 Grm. abgewogen, in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat bis nahe zur Trockene verdampft, um den grössten Theil der freien Säure zu verjagen, hierauf mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und so viel von einer concentrirten Ätzbarytlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Ammon abgestumpft und der Baryt mit kohlensaurem Ammon gefällt.

Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein kleineres Volumen eingedampft, wobei sich alle mit Baryt in Lösung gegangene Thonerde ausscheidet, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat vollends zur Trockene verdampft. Nach Verjagung der Ammonsalze wurden die Alkalien als Chloride gewogen und das Kali mit Platinchlorid abgeschieden.

Da bei diesen Operationen durch die vielen Waschwässer sich immer eine beträchtliche Quantität Flüssigkeit sammelt, so ist die erste Ausfällung des Baryts mit kohlensaurem Ammon nie eine ganz vollständige und musste daher nach Verjagung der Ammonsalze stets wiederholt werden.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wurde nach der in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, Band VI, angegebenen Methode mit molybdänsaurem Ammon ausgeführt.

Die Kohlensäure wurde nach der ursprünglich von Kolbe angegebenen Methode durch Gewichtszunahme eines Liebig'-schen Kaliapparates bestimmt, nur wurden am Entwicklungskolben einige Abänderungen angebracht, die erstens ein ziemlich starkes und andauerndes Kochen gestatten, ohne das vor dem Kaliapparat angebrachte Chlorcalciumrohr besonders zu afficiren, und zweitens am Schluss der Operation das Durchleiten von kohlensäurefreier Luft ermöglichten. Zur Zerlegung des kohlensauren Kalks musste wegen Fluor statt verdünnter Salzsäure eine Lösung von Weinsäure in Anwendung gebracht werden.

Das Fluor wurde nach dem in Fresenius Zeitschrift, Band V, angegebenen Verfahren bestimmt. Diese Methode gibt bei genauem Einhalten aller angegebenen Vorsichtsmassregeln sehr verlässliche Resultate und verdient vor allen bisher bekannten Methoden der Fluorbestimmung den entschiedensten Vorzug.

Der Schwefel wurde nach der gewöhnlichen Methode als Schwefelsäure bestimmt.

Die Bestimmung der Kieselsäure geschah mit Rücksicht auf den Fluor-Gehalt in folgender Weise:

Das Phosphoritpulver wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt und der unlösliche Rückstand abfiltrirt.

Im Filtrat wurde mit doppelt-kohlensaurem Ammon die in Lösung übergegangene Kieselsäure und Thonerde gefällt, abfil-

trirt, dieser Niederschlag mit dem ursprünglich gebliebenen Rückstande vereinigt und darin die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure abgeschieden.

Die Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz wurde folgendermassen ausgeführt:

Das Phosphoritpulver wurde behufs Bestimmung des Wassers bei 110° C. getrocknet und gewogen, alsdann in einem Platintiegel andauernd geglüht, nach dem Erkalten abermals gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt.

Diese Kohlensäuremenge, auf ursprüngliche Substanz berechnet und von der früher gefundenen abgezogen, ergab das Gewicht der beim Glühen entwichenen Kohlensäure, welche, von dem Gesammtglühverluste abgerechnet, die Menge der organischen Substanz ergab.

Die Substanz nach dem Glühen einfach mit kohlensaurem Ammon zu behandeln und dann wieder schwach zu erhitzen, wie dies gewöhnlich geschieht, ist unzulässig, wenn grössere Mengen von Kohlensäure zugegen sind, weil der beim Glühen kaustisch gebrannte Kalk durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon nicht leicht mehr vollständig zu kohlensaurem Kalk restituirt wird, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe.

Nun will ich noch bemerken, dass Chrom und Jod, die sich in den Lahnphosphoriten spurenweise vorfinden, hier nicht nachgewiesen werden konnten. Ebenso findet sich auch in keinem der von mir untersuchten podolischen Phosphorite Kobald, welches Herr Dr. Teophil Hoff in seiner Analyse (die in der Eingangs citirten Abhandlung von Prof. Alth enthalten ist) zu 4·6 Pct. angibt. Übrigens stimmt diese Analyse auch nicht im Entferntesten mit der Zusammensetzung der in Rede stehenden Phosphoritkugeln überein, so, dass ich annehmen muss, Herr Dr. Hoff habe es bei seiner Untersuchung mit einer ganz anderen Substanz zu thun gehabt.

Technische Bedeutung der podolischen Phosphorite.

Um den durchschnittlichen technischen Werth dieser Phosphorite zu ermitteln, habe ich 25 Phosphoritkugeln untersucht, die von verschiedenen Fundstellen entnommen wurden und auch dem äusseren Ansehen nach bedeutende Verschiedenheiten zeigten.

In der am Schluss beigefügten Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen übersichtlich zusammengestellt.

Vergleicht man nach diesen Angaben den podolischen Phosphorit mit dem von der Lahngegend, dem von der Insel Sombrero und anderen phosphoritischen Gesteinen, die gegenwärtig als Handelsartikel eine Rolle spielen, so ergibt sich, dass der podolische Phosphorit in vieler Beziehung einen entschiedenen Vorzug verdient.

Erstens ist das Verhältniss des phosphorsauren Kalks zum kohlensauren Kalk im grossen Durchschnitt ein weitaus günstigeres als bei den vorgenannten, und zweitens ist der Eisen- und Mangangehalt ein verhältnissmässig sehr geringer, während gerade den Lahnphosphoriten, die häufig in Verbindung mit Eisen- und Manganerzen brechen, diese Verunreinigungen oft in sehr bedeutender Quantität beigemengt sind.

Jene beiden Eigenschaften lassen das Materiale den Düngerfabrikanten zur Erzeugung von Superphosphat sehr geeignet erscheinen, da es einerseits zur Aufschliessung wenig überschüssige Schwefelsäure beansprucht, andererseits während des Lagerns vor dem Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in den unlöslichen Zustand gesichert ist.

Ein gleichfalls nicht zu unterschätzender Vortheil, den die podolischen Phosphorite gegenüber dem Lahnphosphorit und dem Sombrero-Gestein gewähren, ist ihre verhältnissmässig geringe Härte. Meist ist nur die äussere Kruste etwas härter, das Innere aber so mürbe, dass es sich mit Leichtigkeit in feinstes Pulver verwandeln lässt.

Was die Quantität des Vorkommens betrifft, so können wohl erst zahlreiche Aufschlussbauten einen richtigen Anhaltspunkt gewähren. Den äusseren Erscheinungen nach zu urtheilen, ist gegründete Hoffnung vorhanden, dass an mehreren Stellen Podoliens ergiebige Lager aufgedeckt werden dürften, was gewiss auch für die österreichische Landwirthschaft nicht ohne Bedeutung ist, da die meisten Lager ganz nahe der österreichischen Grenze liegen, und sowohl die neueröffnete Bahn nach Bar als auch die Wasserstrasse am Dniester als Verkehrsmittel dienen können.

II.

Phosphorite aus Galizien und der Bukowina.

Obwohl diesen Vorkommnissen vorläufig keine industrielle Bedeutung beigelegt werden kann, so verdienen sie doch als Anschluss an das Vorige einer Erwähnung, da sie bezüglich ihrer Entstehung mit den podolischen Phosphoriten manches gemein haben.

Auf jenes Vorkommen hat bereits Baron O. Petrino und Bergrath Stur (Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1869, Nr. 4 u. 6) aufmerksam gemacht. Ich habe auf meiner Reise nach Russisch-Podolien, an welcher sich Baron Petrino betheiligte, ebenfalls Gelegenheit genommen, das Auftreten dieser Phosphorite näher zu betrachten.

Bezüglich der geologischen Verhältnisse dieses Vorkommens kann ich auf die vorcitirten Mittheilungen der beiden Herren verweisen, und will hier nur kurz das berühren, was zur Erläuterung des chemischen Vorganges nothwendig erscheint.

Bei Chudikowce, Mitkow, Onuth und mehreren anderen Orten finden sich im Grünsande verschiedene phosphatische Gebilde eingebettet, die in einer horizontal liegenden, bandförmigen Schichte das Grünsandgebirge durchsetzen.

Bei Chudikowce, wo diese Schichte am deutlichsten hervortritt, beträgt ihre Dicke 2—4 Zoll.

Diese phosphatischen Einschlüsse bestehen aus Steinkernen von Muscheln und Ammoniten, ferner aus fossilem Holze und unförmigen Knollen von verschiedener Grösse.

Sie besitzen eine braune Farbe und entwickeln beim Zerreiben einen intensiv bituminösen Geruch.

Die Analyse der aus verschiedenen Höhen ober und unter dem Phosphoritband entnommenen Grünsandproben zeigt, dass auch hier wieder die Infiltration phosphorsaurer Salze in kohlensauren Kalk die Veranlassung zur Phosphoritbildung gegeben hat.

Grünsandproben	In 100 Theilen sind enthalten:			
	Phosphorsäure	Kohlensäure	Unlöslicher Rückstand	Sonstige Bestandtheile
Oberhalb des Phosphoritbandes	0·93	Spuren	87·71	11·36
Unterhalb des Phosphoritbandes	0·39	4·20	87·20	8·21
Durchschnittsproben der im Grünsande eingelagerten Phosphorite	23·82	7·10	17·90	51·18

Berücksichtigt man, dass die ober dem Band liegende Grünsandschichte ziemlich mächtig ist, und der Wanderung der ausgelaugten phosphatischen Verbindungen von oben nach unten, d. h. in der Richtung der Tagwässer nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Grünsandes keine Hindernisse entgegenstehen, so liegt es nahe, dass die unmittelbar über dem Phosphoritband liegenden Grünsandpartien verhältnissmässig reicher an Phosphorsäure sein werden als die weiter aufwärts befindlichen Horizonte, und dass überhaupt die Phosphorsäure unter obwaltenden Verhältnissen gegen die Tiefe stetig zunehmen müsste; nun zeigt sich aber, dass die unmittelbar unter dem Phosphoritband liegende Grünsandschichte procentisch ärmer an Phosphorsäure ist als die unmittelbar darüberliegende, was den Schluss gestattet, dass die Infiltration von oben nach unter, also unter Vermittlung der Tagwässer erfolgte, und dass dieses Band, welches einst nur aus kohlensaurem Kalk bestand, gewissermassen als ein Filter gewirkt hat, das die Phosphate zurückhielt.

Dass hier die chemische Reaction in ganz gleicher Weise erfolgte wie bei der Bildung der podolischen Phosphorite, beweist die Thatsache, dass in diesen Einschlüssen sich ebenfalls ein saures Kalkphosphat vorfindet.

Unter den phosphatischen Versteinerungen ist besonders das Holz von Interesse. Herr C. Etti hat auf mein Ersuchen die chemische und mikroskopische Untersuchung dieses Fossils in

unserem Laboratorium vorgenommen und ist dabei zu folgendem Resultate gelangt.

Physikalische Eigenschaften des Holzes.

Das von anhaftendem Grünsande befreite Holz ist dunkelbraun, auf der Oberfläche des Stammes mit einem Stich ins Graue, und hat Längsfurchen von verschiedener Weite. Innen ist der Holzstamm mürber, hellbraun und längsfaserig. Auf der Oberfläche sieht man vollkommen runde, 6 Mm. weite Höhlungen eintreten, welche den Holzstamm nach Innen in verschiedener Richtung, horizontal, schief und vertikal durchziehen. Diese Höhlungen sind zum Theil von Grünsand, Eisenoxyd und Phosphorit ausgefüllt, theilweise leer. Nach Bergrath Stur's Untersuchungen rühren die Höhlungen von einer Bohrmuschel her.

Die Härte des äusseren Theiles des Holzstammes ist = 4, die des inneren = 3. Das specifische Gewicht bei 17·5° C. = 2·937.

Unter dem Mikroskope sieht man auf dem Querschliffe die Lumina der Holzzellen mit krystallinischen Kügelchen entweder gänzlich ausgefüllt oder im Inneren eine amorphe, braungefärbte Substanz enthaltend. Sie verlaufen in radialen Reihen von der Mitte aus bis an den Rand. Einige Reihen erreichen den Rand nicht und hören mit allmählig kleiner werdenden Zellen auf.

Die Holzzellenlumina sind von einer dunkelbraunen, amorphen Substanz umgeben, welche an die Stelle der ehemaligen Zellenwandung und Intercellularsubstanz getreten ist. Der Durchmesser der Lumina, von denen die meisten kreisförmig und nur die grösseren etwas tangential gestreckt sind, beträgt 0·025—0·043 Mm. Zwischen 2, öfters zwischen 5 und 8 Reihen verlaufen die Markstrahlen in gerader Richtung als 0·017 Mm. dicke Stränge, die aus einer krystallinisch kugeligen Masse bestehen.

Auf dem radialen Längsschliffe erscheinen die Holzzellen als Fasern mit parallellaufenden, braungefärbten Wandungen. Die zu diesen Holzzellen senkrecht laufenden Markstrahlen liegen zu mehreren neben einander, haben eine Höhe von 0·012 Mm. und sind durch braungefärbte, bei geeigneter Einstellung das Licht stark brechende, Linien getrennt. Nur an einigen Markstrahlzellen waren die Querlinien, die senkrecht oder schwach geneigt verlaufen,

deutlich sichtbar. Der Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Querlinien beträgt 0·086 Mm.

Auf dem tangentialen Längsschliffe bemerkt man, dass die Markstrahlen einreihig sind.

Aus dieser mikroskopischen Betrachtung geht hervor, dass der anatomische Bau des fossilen Holzes der unserer jetzt lebenden Fichte, Föhre und Tanne gleicht, da nur zwei Elemente vorhanden sind, gleichartige Holzzellen und Markstrahlen, nur fehlen die Jahresringe.

Die senkrechten oder wenig geneigten Quermembranen der Markstrahlen finden sich bei der jetzt lebenden Fichte und Föhre, die einreihigen Marktstrahlen bei der jetzigen Tanne.

Professor Dr. Rossmann gibt in seinem Buche „Über den Bau des Holzes" die Abbildung eines Querschnittes vom Holze einer Fichte, welche Forstrath Fischbach in Württemberg einer 25jährigen, auf sehr ungünstigem Boden gewachsenen Saat entnommen hat. Dieser Querschnitt gleicht vollkommen dem Querschliffe des untersuchten fossilen Holzes. Ersterer weist ebenfalls keine Jahresringe auf und sind die Holzzellen auffallend ähnlich gebaut wie die des in Rede stehenden Fossils, was die Frage aufkommen lässt, ob bei der obenerwähnten Fichtenart nicht auch ein Fall von Atavismus vorhanden wäre.

Mit Rücksicht auf den Entdecker dieses Fossils Hrn. Br. Otto Petrino schlägt Herr Etti vor, dasselbe „*Pinus Petrinoi*" zu nennen.

Chemische Zusammensetzung des Holzes.

Das Holz löst sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassen von schwarz aussehender organischer Substanz und krystallisirter Kieselerde.

Die salzsaure Lösung gab Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluor, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyde zu erkennen.

Das Holz, in ganzen Stücken auf mit destillirtem Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gelegt, färbte letzteres roth.

Das Pulver entwickelt in einem Kölbchen mit ausgekochten, destillirtem Wasser übergossen und erwärmt, Kohlensäure, die von der Zerlegung des kohlensauren Kalks durch das im Holz enthaltene, sauere Kalkphosphat herrührt.

Die analytischen Bestimmungen wurden nach dem schon früher angegebenen Verfahren ausgeführt.

In 100 Theilen sind enthalten:

Kalk	52·19
Magnesia	0·46
Eisenoxyd	0·26
Thonerde	0·05
Manganoxyde	Spuren
Phosphorsäure	33·16
Kohlensäure	6·47
Schwefelsäure	1·92
Kieselsäure	0·04
Fluor	4·55
Organische Substanz	2·99
Wasser bei (150—160° C.)	0·44
	102·53
Für ein Äq. Fluor, 1 Äq. Sauerstoff ab	1·90
	100·63

Bindet man Säuren und Basen, so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

3basisch phosphorsaurer Kalk	67·46
Phosphorsäure	2·26
Fluorcalcium	9·33
Kohlensaurer Kalk	13·56
Kohlensaure Magnesia	0·96
Schwefelsaurer Kalk	3·26
Eisenoxyd	0·26
Thonerde	0·05
Kieselsäure	0·04
Organische Substanz	2·99
Wasser	0·44
	100·61